

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2584741号

(45) 発行日 平成9年(1997)2月26日

(24) 登録日 平成8年(1996)11月21日

| (51) Int.Cl.* | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------|-------|---------|--------------|--------|
| B 4 1 M 5/26 | | | B 4 1 M 5/26 | X |
| G 1 1 B 7/24 | 5 1 1 | 8721-5D | G 1 1 B 7/24 | 5 1 1 |

発明の数1(全 5 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願昭61-53034 | (73) 特許権者 | 999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日 | 昭和61年(1986)3月11日 | (72) 発明者 | 山田 昇 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| (65) 公開番号 | 特開昭62-209742 | (72) 発明者 | 木村 邦夫 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| (43) 公開日 | 昭和62年(1987)9月14日 | (72) 発明者 | 高尾 正敏 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 森本 義弘 |
| | | 審査官 | 藤井 勲 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 書換え可能な光学情報記録部材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、少なくともTe、GeならびにSbの3元素からなる記録層を備えた書換え可能な光学情報記録部材であって、そのTe、GeおよびSbの各原子数比を、組成の範囲を示す組成図において、
B₁点：(Te₅, Ge₅, Sb₉₀)、C₂点：(Te₅, Ge₅, Sb₉₀)、
D₄点：(Te₅, Ge₅, Sb₉₀)、E₂点：(Te₅, Ge₅, Sb₉₀)、
B₂点：(Te₅, Ge₅, Sb₉₀)
の組成点で囲まれた組成範囲内とし、可逆的相転移を生じることに基づく光学特性の変化を呈することを特徴とする書換え可能な光学情報記録部材。

【請求項2】 記録層の少なくとも一方の面に保護層を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の書換え可能な光学情報記録部材。

【請求項3】 保護層として酸化物、硫化物、炭化物の中

2

から選ばれるいずれかを用いたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の書換え可能な光学情報記録部材。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、光、熱などを用いて高速かつ高密度に情報を記録、消去、再生可能な光学情報記録部材に関するものである。

従来の技術

近年、情報量の増大化、記録、再生の高速化、高密度化に伴い、レーザ光線を利用した光ディスクが注目されている。光ディスクには、一度のみ記録可能な追記型と、記録した信号を消去し何度も使用可能な書き換え可能なものがある。追記型光ディスクには、記録信号を穴あき状態として再生するものや、凹凸を生成させて再生するものがある。書き換え可能なものとして、アモルフ

ァスと結晶間の可逆的相変化を利用したTe-Ge系カルコゲナイドガラス薄膜などがよく知られている（例えば特公昭47-26897号公報）。

本発明者らは、先にTe-TeO₂のような酸化物を含んだ系の相変化による反射率変化を信号とする方式を提案した。さらに、相変化を利用した書き換え可能な光ディスクとして、Te-TeO₂に対し各種添加物を添加（Sn, Ge, Bi, In, Pb, Tl, Seなど）した例がある（特開昭59-185048号公報）。これらの記録部材は、C/Nが高く、耐湿性に対しても優れるという特徴を有している。

発明が解決しようとする問題点

従来のカルコゲン化合物よりなる書き換え可能な情報記録部材は、一般的に、記録、消去の繰り返しに対する安定性が悪いといった欠点を有する。

この理由は、Te, Geその他の添加成分が、数度の繰り返しによって、膜中で相分離を生じてしまい、初期と繰り返し後では膜の構成成分が部分的に異なることに起因すると思われる。

消去可能な光ディスクで相転移を利用する場合、通常は、未記録、消去状態を結晶質とし、記録状態を非晶質とする方法がとられる。この場合、記録時はレーザー光を用いて、一旦、膜を溶融させ急冷によって非晶質にする訳であるが、現在の半導体レーザーにはパワーの限界があることから、できるだけ融点の低い膜が記録感度が高いという点では望ましかった。このために、上述したカルコゲン化合物よりなる膜は、記録感度を向上させるために、できるだけ融点の低い組成、すなわちTeが多い膜組成となっている。ところが、Teが他の添加成分より多いということは、繰り返し時においてそれだけ相分離を起こし易いことを意味する。したがって融点が下げるために添加した過剰のTeをいかに固定して動きにくい組成にするかが、繰り返し特性や、CNR、消去率の経時変動に大きな影響を及ぼすことになる。

酸化物を含んだ記録部材にも、以下に記述する欠点がある。すなわち、消去率が録再消去の繰り返しによって低下することである。

書き換え可能な光ディスクは、通常、初期状態を結晶状態とし、記録状態を非晶質として記録を行なう。消去は初期状態と同様に結晶質とする。この記録部材の結晶質-非晶質間の相転移は、レーザーの徐冷-急冷の条件変化によって達成される。すなわち、レーザー光による加熱後、徐冷によって結晶質となり、急冷によって非晶質となる。したがって記録、消去の繰り返しによって、膜は何度も結晶質、非晶質状態を経ることになる。この場合、膜に酸化物が存在すると、膜の粘性が高いため、カルコゲン化合物の泳動性が少なくなり、膜組成に偏析が生じ易くなる。さらに、酸化物の存在は膜自身の熱伝導を低下させるので、レーザー光の入射側と反対側の膜間で温度分布差を生じ、膜組成の偏析はやはり生ずる。こうした理由により、酸化物を含んだ膜は、記録、消去の繰り

返しによって次第に特性が変化するなどの欠点を有していた。

本発明は、上述した酸化物を含む膜の繰り返し特性を向上させることを目的とし、さらに、カルコゲン化合物よりなる従来組成の欠点（C/Nが低い、消去率が充分ではない、耐湿性、耐熱性が悪い、繰り返し特性が充分ではない）を克服した光学情報記録部材を提供するものである。

問題点を解決するための手段

- 10 本発明は、基板上に、少なくともTe、GeならびにSbの3元素からなる記録層を備えた書き換え可能な光学情報記録部材であって、そのTe、GeおよびSbの各原子数比を、組成の範囲を示す組成図において、

B₁点：(Te₃₀Ge₃₀Sb₄₀)、C₁点：(Te₃₀Ge₃₀Sb₃₀)、

D₁点：(Te₃₀Ge₃₀Sb₂₀)、E₁点：(Te₃₀Ge₃₀Sb₁₀)、

B₂点：(Te₂₀Ge₃₀Sb₅₀)

の組成点を囲まれた組成範囲内とし、可逆的相転移を生じることに基づく光学特性の変化を呈する書き換え可能な光学情報記録部材を提供する。

- 20 作用

本発明の特徴は、Te-Ge系にSbを添加して過剰のTeを固定することにある。このSbはTeと化合して化合物Sb₂Te₃を形成し、Te濃度が50at%以上のTe-Ge-Sb系において、その融点は600°C近傍になる。

この温度は共晶組成のTe-Ge、Te-Snなどと比較して200°C近く高い。このことは、上記構成の組成物の熱転移温度（加熱によってアモルファス状態より結晶状態へ転移する温度）が高くなり、熱的な安定性が高いことを意味し、Te、Ge、Sb系薄膜を書き換え可能なメモリー媒体として用いる場合（結晶状態を加熱急冷してアモルファス化し、これを記録状態として用いるのが通例である）、このアモルファス状態の記録部が加熱に対して安定になり、これによって、記録情報の長期に亘る安定性が確保されることになる。

一方、化学量論組成のTe-Ge、Te-Sn、すなわちTe₃₀Ge₃₀、Te₃₀Sn₃₀組成に比べると融点が150°C近く低い。このことは、結晶状態のメモリー薄膜の微小部分を加熱溶融後、急冷してアモルファス化し、記録を行なう場合、記録に要するエネルギーが少なくすむことを意味する。

40 以上のことから、レーザー光などによる記録感度を著しく低下させることなく、記録信号の熱的安定性に優れた書き換え可能なメモリー媒体が得られる。

実施例

以下本発明の一実施例を図面に基づいて説明する。本発明の光学情報記録部材は、Te-Ge-Sbを少なくとも含む構成される。本発明において、Teは単独またはGeあるいはSbと結合し、これがアモルファス状態及び結晶状態における光学濃度変化を主として担う成分と考えられる。Te-Ge系において、化学量論組成のTe₃₀Ge₃₀ではそ

の融点が約725°Cであり、これを加熱熔融し、急冷してアモルファス化するには大きなエネルギー、例えばレーザー光を用いる場合は大きなレーザーパワーを必要とする。

また、共晶組成の例えば $\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}$ のようなTe-Ge系では、その融点は約375°Cであり、記録に要するレーザーパワーは少なくともすむが、前述したようにこの系には過剰のTeが存在するためTe-TeGeの分離を生じ易く、これがアモルファス化及び結晶化を繰り返した場合、膜組成の不均一を生じ、この不均一さが光学情報記録媒体のノイズ成分となる。

Te-Ge-Sb系においては、その融点は組成によって多少異なるが、およそ600°C~630°Cである。したがって、Te-Ge系に比べて記録レーザーパワーが少なくすむ。

また、TeがSbと結合することによって結晶化速度が向上する。これはフリーのTeが存在する場合、その融液から徐冷することによって結晶化する際、融液状態のTeには3配位が存在し、これが徐冷されるときに保持されるためと考えられる。つまり、結晶状態では2配位が安定であるために、一旦凍結された3配位の結合を2配位にする必要があるため、結晶化速度が遅いのであろう。しかしながら、Sbを添加することで融液から固化する際に、直ちにTe-Sbの結合をつくり、安定化する。このために、結晶化速度が向上し、実用可能な書き換え型メモリー媒体を実現できる。

Sbは、Geと結合した残りの過剰Teを固定するので、その必要な濃度（添加量）はTe/Geの量に支配される。

第1図に、Te-Ge-Sbを主成分として構成される記録部材の適正範囲を示した。第1図において、各点は以下の組成である。

A₁点: ($\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{10}$)

B₁点: ($\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{40}$)

C₁点: ($\text{Te}_{40}\text{Ge}_{60}\text{Sb}_{40}$)

D₁点: ($\text{Te}_{40}\text{Ge}_{60}\text{Sb}_{10}$)

E₁点: ($\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{10}$)

上述したように、Sbの添加量はTe-Ge系の組成比により異なる。例えば、Geが高濃度域では、Te-Geの結晶化速度が大きいので、Sb濃度は比較的低く、Ge成分の少ない領域では、結晶化速度が小さいため、比較的高濃度のSb添加を必要とする。

上記範囲外にある場合、例えばGe (rich) 側では、高融点のGe-TeGeが母体となるため、記録に要するレーザーに非常に高いパワーが必要となり、メモリー材料として不適である。

また、Te (rich) 側では、アモルファスから結晶への熱転移温度が100°C近傍まで低下し、熱安定性に優れたメモリー媒体が得られない。

さらに、Sb (rich) 側では、記録部と未記録部の信号の光学的コントラストが得難くなり、充分な記録特性が得られない。

以上述べた理由により、第1図において、点A₁-B₁-

C₁-D₁-E₁で囲まれた範囲内に限定される。すなわち、この範囲内のTe-Ge-Sbの組成物を用いた場合、実用上での結晶質と非晶質との可逆性を利用し、情報の記録、消去、書換えを可能とする光学情報記録媒体が実現できる。

次に、第1図の点A₁-B₁-C₁-D₁-E₁によって囲まれた領域について述べる。この領域は、第1図の点A₁-B₁-C₁-D₁-E₁で囲まれた範囲より、より実用的な組成範囲を示してある。第1図において、A₁、B₁、C₁、D₁、E₁の各点の組成を以下に示す。

A₁点: ($\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{10}$)

B₁点: ($\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{40}$)

C₁点: ($\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{30}$)

D₁点: ($\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{20}$)

E₁点: ($\text{Te}_{60}\text{Ge}_{40}\text{Sb}_{10}$)

この領域のアモルファスから結晶への熱転移温度は130°C~195°Cである。転移温度はA₁が最も低く、B₁、C₁、D₁、E₁の方向にGeあるいはSb濃度が增大するにしたがって熱転移温度は上昇する。特にGe濃度への依存性が大きい。したがって、この点A₁-B₁-C₁-D₁-E₁で囲まれた領域内では、点A₁-B₁-C₁-D₁-E₁で囲まれた領域に比べると相対的に熱的安定性及びレーザー光記録感度ともに優れている。

第1図中、A₁-B₁-C₁-D₁-E₁の範囲外であって、かつA₁-B₁-C₁-D₁-E₁の範囲内の組成物に関しては、用途、目的に応じた使い分けが必要である。

すなわち、上記組成物のうち、例えばD₁またはE₁のようにGe (rich) 側では、融点や結晶化温度が高くなるため、多少大きいレーザーパワーを必要とするが、熱的安定性に優れている。

また、例えばA₁のようにTe (rich) 側では、融点や結晶化温度が低くなるため、熱的安定性はやや劣るが、極めて高感度のメモリー媒体が得られる。この傾向についてはA₁でも共通である。

Te-Ge系に対するSbの添加効果は、一般的にメモリー媒体の熱的安定性を意味する熱転移温度を上昇させるとともに、膜の融点を下げ、アモルファス化を容易にする。但し、上述したように、Sbの添加は過剰のTeをSb₂Te₃として固定するが、Te-Ge-Sb系の融点を600°C近傍にするためには、例えば点C₁と点D₁を結ぶ線以上のTe成分が必要である。

以上述べた理由により、本発明のTe-Ge-Sbの最適組成は限定される。

次に、本発明による光学情報記録部材の製法について述べる。

第2図は、本発明の記録層を用いて構成した光ディスクの断面模式図である。第2図において、1,5は基板を示し、材質はポリカーボネート、アクリル樹脂、ガラス、ポリエステルなどの透明な基材を用いることが可能である。2,4はその間に介装された記録膜3の記録、消

10

20

30

40

50

去の繰り返しによる基材の熱劣化を防ぐものであり、さらに記録膜3を湿度より保護するものである。したがって、保護層2,4の材質、膜厚は、上述した観点より決定される。

記録層3は蒸着、スパッタリングなどによって形成される。蒸着で行なう場合は、各組成を単独に蒸着可能な3ソース蒸着機を用いるのが、均一膜を作成できるので望ましい。

記録膜3の膜厚は、保護層2,4の光学特性とのマッチング、すなわち記録部と未記録部との反射率の差が大きくとれる値とする。

以下、具体的な例で本発明を詳述する。

実施例1

3ソース蒸着が可能な電子ビーム蒸着機を用いて、Te, Ge, Sbをそれぞれのソースから基材上に同時に蒸着した。用いた基材は、厚さ0.3mm×φ8mmのガラス板で、蒸着は真空度が 1×10^{-3} Torr、基材の回転速度150rpmで行ない、膜厚は1000Åとした。なお、各ソースからの蒸着速度を様々に変化させ、記録膜中のTe, Ge, Sbの原子数の割合を調整した。

第1表の組成の割合は、この蒸着の速度より換算した値であるが、代表的な組成をX線マイクロアナライザー(XMA)で行なったところ、仕込値とほぼ同様の定量結果が得られた。したがって、表中の仕込組成は、膜中でも同じと思われる。

上記製法によって作成した試験片の評価方法を以下に記す。

〔転移温度〕

転移温度とは、蒸着直後の非晶質状態の膜が熱によって結晶状態になる開始温度を意味する。

測定は、膜の透過率の測定が可能な装置を用い、ヒーターにより試験片の温度を昇温速度1°C/secで上昇させた場合の透過率が減少を開始する温度を測定し評価した。転移温度が高いことは、膜が熱的に安定であることを意味する。

〔黒化 白化特性〕

黒化特性とは、非晶質から結晶質への変態に対する転移速度を示したもので、白化特性とは、結晶質から非晶質への転移速度を示したものである。

測定は、φ8mmのガラス片上の記録膜にレンズを用いてレーザ光を集光させ、サンプル片を上下、左右移動可能とした装置を用いて行なった。但し、レーザ光のスポットは $45 \times 0.4 \mu\text{m}$ 、パルス巾200ns、パワー密度 $10.6 \text{mW}/\mu\text{m}^2$ 、波長は900nmを用いた。

黒化特性は、試験片を比較的緩やかに移動させた場合の変態(非晶質から結晶質)の速度を観察し、速度が充分早く、かつ未記録部分と記録部分のコントラスト比が充分大きいものを◎とした。×は緩やかに移動させても、黒化しないもの、あるいは、コントラスト比が小さいものを示す。○、△は◎と×との中間に位置する。こ

の定性的な表現において、実用可能な黒化特性は○以上である。

次に白化特性について述べる。白化特性を観る場合は、まず、一旦黒化し、その上を試験片を速やかに移動させて急冷状態を作り、白化(結晶質から非晶質)させる。白化状態が◎のものは、移動速度が比較的緩やかでも白化し、しかも非晶質部分と結晶質部分のコントラスト比が大きいものを示す。×は全く白化しないものを示している。○と△とは、◎と×の中間に位置する。

上述した表現によれば、黒化、白化特性とも非常に優れている場合は◎、◎となるが、実際問題としては同じ移動速度でどちらも◎となることはあり得ず、望ましい材料としては、◎、○あるいは◎、△と多少黒化特性が優れているものである。

第1表に、第1図に示した範囲の膜の転移温度、黒化、白化特性の結果を示す。

第 1 表

| テスト No | 組成 | 転移 温度 (°C) | 黒化白化特性 | |
|----------------|---|------------------|--------|-----|
| | | | 黒化 | 白化 |
| A ₁ | Te _{8.0} Ge ₅ Sb _{1.5} | 120 | ◎ | △ |
| A ₂ | Te _{7.8} Ge ₅ Sb _{1.4} | 130 | ◎ | △ |
| B ₁ | Te _{8.5} Ge ₅ Sb _{4.0} | 140 | ◎ | ○ |
| B ₂ | Te _{8.2} Ge ₅ Sb _{3.0} | 150 | ◎ | ○ |
| C ₁ | Te _{4.5} Ge _{1.5} Sb _{4.0} | 170 | ○ | ○ |
| C ₂ | Te _{5.0} Ge _{2.0} Sb _{3.0} | 180 | ○ | △ |
| D ₁ | Te _{4.5} Ge _{4.0} Sb _{1.5} | 200 | △ | ○ |
| D ₂ | Te _{5.0} Ge _{3.0} Sb _{2.0} | 195 | △~○ | ○ |
| E ₁ | Te _{9.7} Ge _{4.0} Sb ₃ | 210 | ◎ | ×~△ |
| E ₂ | Te _{8.0} Ge _{3.0} Sb _{1.0} | 190 | ◎ | △ |

第1表の結果より明らかなように、第1図に示した範囲にあるTe-Ge-Sb系記録薄膜は、黒化及び白化がそれぞれ可能である。すなわち、この範囲内にある記録部材は、加熱条件、例えば照射するレーザ光線の照射強度、照射時間を適正に選ぶことで、非晶質状態と結晶質状態の何れも状態をもとることが可能であり、換言すると、光学的に情報を記録し、記録された情報を消去することが可能である。

発明の効果

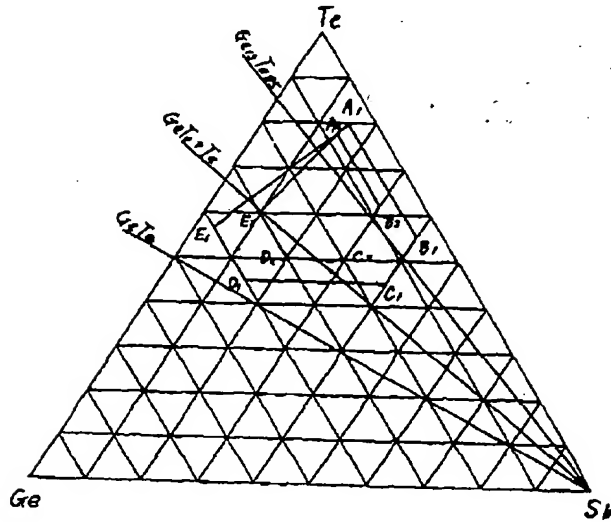
以上本発明によるTe-Ge-Sb系記録薄膜は、耐熱性及び耐湿性に極めて優れ、記録、消去を繰り返しても膜が破壊されることがなく、実用上、極めて優れた光学情報記録部材が得られる。

【図面の簡単な説明】

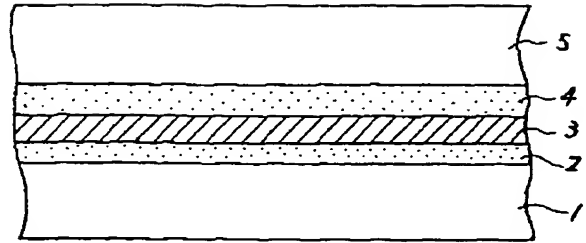
第1図は本発明による光学情報記録部材の組成範囲を示す組成図、第2図は本発明の一実施例における光学情報記録部材の構成を示した断面図である。

1,5…基板、2,4…保護層、3…記録膜。

【第1図】



【第2図】



1,5 --- 基板
2,4 --- 保護層
3 --- 記録膜

フロントページの続き

(72)発明者 佐内 進
門真市大字門真1006番地 松下電器産業
株式会社内

(56)参考文献 特開 昭62-196181 (J P, A)
特開 昭62-154245 (J P, A)
特開 昭62-53886 (J P, A)

THIS PAGE BLANK (USPTO)